

ВІДГУК

офіційного опонента на дисертаційну роботу **Данило Ірини Ігорівни** «**РОЗРОБКА ГАЗОНАПОВНЕНИХ ВУГЛЕЦЕВИХ КОМПОЗИТІВ НА ОСНОВІ МОДИФІКОВАНОГО КАМ'ЯНОВУГІЛЬНОГО ПЕКУ**», подану до захисту на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.17.07 – хімічна технологія палива і паливно-мастильних матеріалів

Актуальність теми дисертаційної роботи. Кам'яновугільний пек не має альтернативи в якості зв'язуючого та просочувального матеріалу при виробництві різноманітної вуглеграфітової продукції. Але останнім часом до кам'яновугільних пеків висуваються дуже жорстокі вимоги щодо їх якості. Така ситуація приводить до проблем зі збутом кам'яновугільного пеку та звуженням області його використання в народному господарстві України. Внаслідок цього дуже важливим стає пошук нових перспективних рішень. Останнім часом в країнах Європейського Союзу є актуальним отримання вуглецевих твердих пін. У якості сировини кам'яновугільний пек має ряд переваг перед сучасними полімерними матеріалами, до яких можна віднести: низьку теплопровідність, хімічну та біологічну стійкість. Виробництво нової продукції з використанням в якості сировини високотемпературного кам'яновугільного пеку марки «В» відкриває широкі перспективи для розширення його ринку збуту. Тому тема дисертаційної роботи **Данило Ірини Ігорівни** присвячена вирішенню **актуальної наукової проблеми** розробки технології залучення високотемпературного пеку марки «В» у якості сировини для отримання вуглецевих твердих пін. Аналіз науково-технічної, патентної літератури та сучасних технологічних методів дозволив дисертанту фахово визначити мету, основні наукові завдання, об'єкт і предмет дослідження, а також напрями та методи досліджень.

Поставлені в роботі завдання досліджень доведені до кінцевого логічного вирішення, а сама дисертація є завершеною науково-дослідною

роботою та відповідає встановленим на сьогодні вимогам до кандидатських дисертацій.

Структура дисертації **Данило І.І.** складається зі вступу, п'яти основних розділів, висновків, списку літератури (147 джерел) та 6 додатків. Загальний обсяг дисертації становить 160 сторінок друкованого тексту, містить 18 таблиць, 60 рисунків.

Наукова новизна роботи полягає в тому, що її автор, **Ірина Ігорівна**, отримав наступні важливі результати:

- вперше встановлено залежність ступеня розкладання комплексного газоутворювача (азодикарбонамід-стеарат цинку) від температури у діапазоні 130 – 150 °С та кількості ініціатору стеарату цинку (0,12 – 1 мас.ч.), що підтверджено результатами кінетичних досліджень;

- на основі експериментальних даних встановлено підвищення в'язкості кам'яновугільного пеку при низькотемпературній модифікації в результаті його взаємодії з полівінілхлоридом (5 – 20 мас.ч) та поліметилметакрилатом (1 – 5 мас.ч.), яка призводить до утворення високомолекулярних ароматичних сполук, що підтверджено методами інфрачервоної спектроскопії, термогравіметричного та рентгеноструктурного аналізів;

- вперше теоретично обґрунтовано і експериментально доведено можливість спінювання при 150 °С кам'яновугільного пеку, модифікованого полівінілхлоридом і поліметилметакрилатом, комплексним газоутворювачем в кількості 1 – 3 мас. ч. Встановлена залежність кратності спінювання, яка досягає 2,5 – 3,6 мас. ч., від витрати комплексного газоутворювача, полівінілхлориду та поліметилметакрилату;

- вперше отримано вуглецеві тверді піни на основі кам'яновугільного пеку, модифікованого полівінілхлоридом і поліметилметакрилатом, за рахунок його спінювання комплексним газоутворювачем – азодикарбонамід-стеарат цинку – під тиском 0,145 - 0,265 МПа.

Практична значимість дисертаційної роботи не викликає сумніву, оскільки в результаті її виконання автором запропоновані основні технологічні принципи модифікації високотемпературного пеку. Важливим є те, що автором роботи розроблено принципову технологічну схему та технологічну інструкцію для отримання вуглецевих пін на основі модифікованого високотемпературного пеку марки «В».

Матеріали дисертації **використовуються** у навчальному процесі на кафедрі хімічних технологій Донецького національного технічного університету при виконанні кваліфікаційних робіт (бакалавр, магістр) і при викладанні дисциплін «Основи технології переробки твердих горючих копалин», «Сучасні технології переробки горючих копалин» студентам спеціальності 161 «Хімічні технології та інженерія».

Оцінка обґрунтованості наукових положень в дисертації, їх достовірності і новизна. Наукові положення, висновки та рекомендації, сформульовані в дисертаційній роботі, теоретично обґрунтовані, а їх достовірність підтверджується результатами експериментальних, промислових і теоретичних досліджень. Всі висновки базуються на масиві матеріалів, одержаних з використанням сучасних стандартизованих і науково обґрунтованих методів досліджень.

Поставлені завдання вирішено та доведено до логічного завершення, що дозволило автору одержати 20 друкованих праць (з них 3, які входять до міжнародних наукометричних баз Scopus), що характеризують **новизну** наукових положень.

Аналіз змісту і структура дисертаційної роботи.

У вступі наведено загальну характеристику роботи: обґрунтовано актуальність теми, сформульовані мета та основні завдання роботи, визначено об'єкт, предмет і методи дослідження, висвітлено наукову новизну та практичну цінність отриманих результатів дисертації, а також її апробацію.

У першому розділі наведено аналіз літературних даних про склад,

структуру та властивості кам'яновугільного пеку. Особливу увагу спрямовано на вивчення реологічних властивостей пеку, які відповідають властивостям аморфних полімерів, з метою використання кам'яновугільного пеку в якості композиційного матеріалу для отримання газонаповнених вуглецевих матеріалів. Розглянуто та проаналізовано різні технологічні способи для спінювання термопластів щодо отримання вуглецевих газонаповнених композитів.

У другому розділі наведено перелік застосованих у дисертаційній роботі стандартизованих методів визначення складу та властивостей пеку. Розглянуто та проаналізовано різні технологічні способи для спінювання термопластів для отримання вуглецевих газонаповнених композитів.

У третьому розділі на підставі теоретичного огляду термодинаміки та кінетики піноутворення встановлено, що основний вплив на процес утворення піни мають температура, тиск, хімічна природа і в'язкість термопласту, розмір бульбашок газу та наявність у композиції центрів утворення зародків газової фази. В розділі обґрунтовано вибір ініціаторів: стеаратів цинку і кальцію та полівінілхлориду. Доведено, що пек в своєму складі містить компоненти, які можуть виконувати роль нуклезіатів. Обґрунтовано необхідність використання суміші стеаратів кальцію і цинку у якості добавки для зменшення внутрішнього тертя в процесі спінювання модифікованого кам'яновугільного пеку.

Четвертий розділ висвітлює процес модифікації кам'яновугільного пеку, його спінювання та дослідженню властивостей отриманої твердої піни. Досліджено вплив ініціаторів – стеаратів цинку ($ZnSt_2$) і кальцію ($CaSt_2$) та полівінілхлориду (ПВХ) на кінетику розкладання газоутворювача азодікарбонаміду (АДКА) при $t = 130 - 150$ °С. Визначено, що для комплексного газоутворювача (КГУ) АДКА- $ZnSt_2$ існує лінія оптимальної кількості $ZnSt_2$ для досягнення максимального ступеня розкладання при $t = 130 - 150$ °С. Обрано найкращий склад КГУ: суміш АДКА- $ZnSt_2 = 1,0 : 0,25$ мас.ч. При цьому досягається максимальний ступінь його розкладання 65,8 %

при $t = 150\text{ }^{\circ}\text{C}$, яку обрано як температуру спінювання МКП. Досліджено вплив складу та умов отримання модифікованого ПВХ пеку на його властивості. Методами інфрачервоної спектроскопії та рентгеноструктурного аналізу підтверджено взаємодію ПВХ з кам'яновугільним пеком марки «В». Термогравіметричний метод аналізу сумішей КП, ПВХ і АДКА засвідчив, що використання АДКА без ініціатора потребує для спінювання суміші КП і ПВХ температуру більше, ніж температура розкладання АДКА. Дослідження кінетики спінювання КП, модифікованого за допомогою ПВХ при $t = 150\text{ }^{\circ}\text{C}$ та атмосферному тиску, засвідчило, що максимальна кратність спінювання ($K_{\text{макс}}$) і швидкість спінювання залежать від вмісту ПВХ в КП. Отримані тверді піни характеризуються поруватістю від 24 до 76 % і уявною густиною від 0,31 до 1,0 г/см³ в залежності від складу МКП.

Для надання зразкам МКП більшої міцності та підвищення його в'язкості використовували поліметилметакрилат (ПММА), відомий як модифікатор ударної міцності. На основі кінетичних досліджень побудовані номограми, які дозволяють визначити час модифікації для кам'яновугільного пеку при різній витраті ПВХ та поліметилметакрилату (ПММА) для досягнення необхідних значень показника плинності розплаву (ППР) для різних складів МКП.

З метою підвищення поруватості отриманої твердої піни проводили процес її окиснення в повітряній камері при температурі 120 – 140 $^{\circ}\text{C}$ та витримці 26 – 34 год. Тверді окиснені піни характеризуються поруватістю 36 – 42 % та уявною густиною 0,76 – 0,85 г/см³ в залежності від складу МКП та мають досить високу міцність на стискання – 3,5 кгс/см² і низький коефіцієнт теплопровідності 0,070 Вт/м $^{\circ}\text{C}$.

П'ятий розділ присвячено розробці принципової схеми процесу спінювання МКП та отримання газонаповнених композитів на його основі. Процес спінювання модифікованого кам'яновугільного пеку включає: приготування КГУ та комплексної добавки, спінювання МКП та окиснення твердої піни.

Техніко-економічна оцінка розробленої технології дозволяє отримати економічний ефект близько 1 млн. грн./рік. За результатами досліджень розроблена тимчасова технологічна інструкція дослідної установки.

Публікації та апробація результатів роботи. Усі основні положення дисертаційної роботи висвітлені в наукових публікаціях. За темою дисертації опубліковано 20 наукових праць, у тому числі 4 статті у спеціалізованих наукових журналах, з них 3 входять до міжнародних наукометричних баз та матеріалів 16 науково-технічних конференцій різних рівнів. Аналіз опублікованих праць *Данило І.І* свідчить про її вагомий вклад, виражений, в основному, в узагальненні результатів досліджень, аналізі та обробці експериментальних даних, участі у виконанні досліджень, формулюванні висновків.

Зауваження та дискусійні положення.

1. Сторінка 12 дисертаційної роботи: **Вступ. Обґрунтування вибору теми дослідження:** «Кам'яновугільний пек складається в основному з висококиплячих багатокільчастих ароматичних і гетероциклічних сполук. На сьогоднішній день вітчизняне виробництво кам'яновугільної смоли зазнає ряд змін через мінливість сировинної бази, ...», незрозуміле за змістом обґрунтування. Здобувач характеризує труднощі, які спостерігаються в процесах термічного розкладання та утворення кам'яновугільної смоли з вугілля. До чого тоді згадується пек?

2. Сторінка 12 дисертаційної роботи, за текстом відсутній зв'язок. Так, автор пише наступне: «Таким чином традиційне споживання кам'яновугільних пеків наразі зазнає труднощів.

Вуглецеві піни – одні з найпоширеніших матеріалів сучасності, завдяки своїм унікальним властивостям знаходять застосування в якості теплоізоляційного матеріалу, адсорбентів, носіїв для каталізаторів, високоефективних супер-конденсаторів та ін.». Чому автор дуже загадково та нелогічно проводить обґрунтування теми дослідження?

3. В дисертаційній роботі: **Вступ**, сторінка 13 – «Об'єкт досліджень –

модифікований активними добавками кам'яновугільний пек». Так, наприклад, існує Державний стандарт України, що був розроблений у 2015 та 2018 роках, які класифікують кам'яновугільні пеки на декілька марок. Чому автор роботи не може зазначити *об'єкт досліджень* конкретною маркою?

4. Розділ 1 дисертаційної роботи: п.п. **1.2.1 Термічна модифікація**, сторінка 24 – автором приводиться посилання: «Автори зазначили, що отримані вуглецеві піни на основі модифікованого кам'яновугільного пеку завдяки однорідній структурі пор, високій міцності на стискання та низькій теплопровідності можуть використовуватися в якості теплоізоляційного матеріалу, що застосовується в енергозберігаючих будівлях». Проте, термічно необроблений кам'яновугільний пек - дуже шкідливий канцероген та є речовиною, що ініціює онкологічні захворювання людини. На мій погляд, це помилка авторів або невміла трактовка літературного джерела здобувачем.

5. Автор в дисертаційній роботі, п.п. **1.2.1 Термічна модифікація**, сторінка 26, дає висновок – «На підставі критичного огляду літератури можна зробити висновок, що термічні методи модифікації дозволяють отримати кам'яновугільний пек з необхідними властивостями для створення на його основі газонаповнених вуглецевих матеріалів. Однак даний метод модифікації має значні недоліки через використання доволі високих температур, що супроводжується високими енерговитратами, виділенням летких речовин та великим навантаженням на навколишнє середовище». Але у виробничих умовах є спеціальне обладнання, де відбувається очищення летких продуктів термічної переробки та раціональне використання вторинних енергетичних ресурсів виробництва для термічного нагрівання, а також всі відходи, що утворюються від термічного процесу переробляються в цільові кондиційні продукти. Для чого автор дає невірну інформацію?

6. В дисертації зустрічаються незрозумілі терміни: «кам'яновугільний пік», «пек володіє властивостями», «оволодіває», «твердне», «іспитуємого» та ін.

7. Дуже часто звучить в дисертаційній роботі такий вираз, як «велике навантаження на навколишнє середовище». Автором надається дуже велике значення цьому терміну але робота спрямована на розробку технології газонаповнених вуглецевих композитів та базується на процесі отримання модифікованого пеку. Критичний огляд треба спрямовувати на технологію, яку пропонує здобувач, а термін «велике навантаження на навколишнє середовище», який часто зустрічається за текстом у розділі 1 дисертаційної роботи, не має ніякого сенсу. Крім того, запропонована здобувачем принципова технологічна схема процесу спінювання МКП (рис.5.1 Дис. робота, стор 138) не є екологічно небезпечною для довкілля та працівників, тому що в процесі змішування (додавання хімічних модифікаторів) та спінювання пеку (зміна його фізичного стану та структури) буде утворюватись значна кількість летких речовин та деяка кількість неліквідної вуглецевої піни, а за технологією вторинного використання відходів і очищувального обладнання просто не існує.

8. В дисертаційній роботі, **Висновки до розділу 2**, сторінка 50 – «У розділі описано методику модифікації кам'яновугільного пеку за допомогою полярних полімерів (полівінілхлорид і поліметилметакрилат), обрану на підставі **аналізу літературних даних**». Але відповідно до постанови **№ 567 від 24 липня 2013 р. «ВИМОГИ ДО ОФОРМЛЕННЯ ДИСЕРТАЦІЙ ТА АВТОРЕФЕРАТІВ ДИСЕРТАЦІЙ»**, у Розділі 2 подається загальна характеристика методів та матеріалів, які були використані в дисертаційній роботі. Аналіз літературних даних проводиться в Розділі 1. Висвітліть будь ласка, з яких міркувань, так було зроблено і для чого?

9. В дисертаційній роботі, **Розділ 4**, сторінка 75, автор роботи робить посилання [133 - І. Крутько, В. Каулін, К. Явір, К. Сацюк, "Вплив антиоксидантів–донорів водню на термостабільність пекокомполімеру," *Наукові праці Донецького національного технічного університету. Сер.: Хімія і хімічна технологія*, № 2, С. 163-172, 2014], направлені на вивчення кінетики розкладання газоутворювача АДКА у присутності ініціаторів ($ZnSt_2$, $CaSt_2$,

суміш $ZnSt_2/CaSt_2$, ПВХ) для отримання газонаповнених матеріалів на основі модифікованого кам'яновугільного пеку. Далі здобувач приводить ті ж самі речовини та вивчає кінетики розкладання газоутворювача АДКА у присутності ініціаторів: $ZnSt_2$, $CaSt_2$, суміш $ZnSt_2/CaSt_2$, ПВХ. З яких міркувань здобувач проводить дублювання відомих вже досліджень (рис.4.4-4.9), що були отримані без його участі в Розділі 4?

10. В дисертаційній роботі, **Розділ 4**, сторінка 85, автор знову робить посилання [60, 109, 133] без його співавторства та робить висновок «що полівінілхлорид (ПВХ) є активним модифікатором для кам'яновугільного пеку. Саме тому було досліджено вплив ПВХ на структурні зміни пеку та його реологічні властивості». Далі йде дублювання результатів у вигляді рисунків 4.14 та 4.15.

11. В **Розділі 5**, п.п. 5.2 **Оцінка економічної ефективності процесу** - наведені дуже примітивні розрахунки економічної ефективності від впровадження запропонованої технології. На погляд опонента, цей розділ було б краще привести у додатках, як технологічне завдання або рекомендації для проектної організації при реконструкції коксохімічного виробництва з урахуванням очікуваної економічної ефективності при проектуванні сучасних цехів смолопереробки.

Проте, зазначені зауваження не знижують науково-практичної цінності дисертаційної роботи. Наукова новизна, практичне значення результатів та їх апробація аргументовані, кількість публікацій цілком достатня.


ЗАГАЛЬНИЙ ВИСНОВОК

На підставі вивчення дисертаційної роботи й автореферату **Данило Ірини Ігорівни** можна стверджувати, що дана дисертація є завершеною кваліфікаційною працею, в якій автором виконано дослідження щодо модифікації властивостей високотемпературного пеку комплексними добавками для отримання вуглецевих пін. Мета дисертації спрямована на вирішення актуальної наукової проблеми.

Результати роботи містять наукову новизну та мають практичне значення. Зміст дисертації відповідає паспорту спеціальності 05.17.07 – хімічна технологія палива і паливно-мастильних матеріалів.

На підставі вищевикладеного вважаю, що дана дисертаційна робота відповідає вимогам ДАК України, зокрема пп. 9, 10, 12, 13 та 14 Порядку присудження наукових ступенів (затвердженого Постановою Кабінету Міністрів України від 24 липня 2013 р. № 567 зі змінами згідно Постанов Кабінету Міністрів України від 19.08.2015 № 656 і від 30.12.2015 № 1159), а сам автор, **Данило Ірина Ігорівна**, заслуговує присудження наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.17.07 – хімічна технологія палива і паливно-мастильних матеріалів.

Професор кафедри металургійного палива та вогнетривів Національної металургійної академії України, доктор технічних наук, доц.


_____ **Є. І. Малий**

Підпис д.т.н., **Малого Є. І.** засвідчую:

Вчений секретар
Національної металургійної
академії України, проф.




_____ **О.Ю. Потап**